

RESSALVA

Atendendo solicitação da autora,
o texto completo desta tese será
disponibilizado somente a partir
de 23/02/2024



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Câmpus de São José do Rio Preto

Laís Ravazzi Amado

Filmes à base de proteína isolada de soja e alginato de sódio – Aspectos das misturas de biopolímeros, propriedades dos filmes e efeitos de extrato de beldroega nos filmes

São José do Rio Preto
2022

Laís Ravazzi Amado

Filmes à base de proteína isolada de soja e alginato de sódio – Aspectos das misturas de biopolímeros, propriedades dos filmes e efeitos de extrato de beldroega nos filmes

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Aparecida Mauro
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Keila de Souza Silva

São José do Rio Preto
2022

Laís Ravazzi Amado

Filmes à base de proteína isolada de soja e alginato de sódio – Aspectos das misturas de biopolímeros, propriedades dos filmes e efeitos de extrato de beldroega nos filmes

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Comissão Examinadora

Prof^a. Dr^a. Maria Aparecida Mauro
UNESP – Câmpus de São José do Rio Preto
Orientadora

Prof. Dr. Fabio Yamashita
UEL –Londrina

Prof^a. Dr^a. Izabel Cristina Freitas Moraes
USP – Câmpus de Pirassununga

Prof^a. Dr^a. Vânia Regina Nicoletti
UNESP – Câmpus de São José do Rio Preto

Prof^a. Dr^a. Natália Soares Janzantti
UNESP – Câmpus de São José do Rio Preto

São José do Rio Preto
23 de fevereiro de 2022

Aos meus pais, Célia e Luiz,
e aos meus irmãos, Leticia (*in memoriam*) e Ronaldo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente á Deus, pela força, fé e por me cercar de pessoas especiais, que me dão força, me apoiam e acreditam em mim.

Aos meus avós, pais e irmãos pelo amor incondicional, por todo apoio e força durante todos os momentos. Agradecimento especial à minha irmã (*in memoriam*) e meu avô Geraldo (*in memoriam*) por tanto amor, tantos ensinamentos de vida e por caminharem sempre ao meu lado.

À minha orientadora Profa. Dra. Maria Aparecida Mauro, por quem tenho enorme carinho e admiração. Sou muito grata por me acolher há mais de nove anos como sua orientanda, por tantos ensinamentos, correções, incentivo, e por tanto carinho, compreensão e paciência.

À minha coorientadora, Profa. Dra. Keila de Souza Silva, que também me acompanhou desde a iniciação científica, pelos ensinamentos, sugestões, disponibilidade e apoio.

Ao Yuri, pelo companheirismo, carinho e apoio.

As minhas amigas de laboratório e vida, Ana Filippin, Ana Maria, Kati, Lê, Lili, Maísa e Mari. Agradeço pela ajuda no laboratório, paciência, conselhos, risadas, com certeza tudo se tornou mais leve com vocês.

Ao Kayque pela ajuda nas análises de atividade antioxidante.

Agradeço a todos os professores e técnicos do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos da UNESP, pelos valiosos ensinamentos.

As professoras Dra. Vânia Regina Nicoletti e Dra. Aline Margarete Furuyama Lima pelas correções da qualificação.

Aos professores membros da banca examinadora por aceitarem o convite e pelas correções da tese.

À professora Dra. Márcia Perez dos Santos Cabrera, por ter disponibilizado o equipamento Zetasizer Nano ZS (Processo FAPESP 2012/24259-0) para realização da análise do potencial zeta.

À professora Vânia por ceder seu laboratório para o uso do reômetro.

Ao Prof. Dr. Odílio Garrido de Assis e a técnica Silvine Zanni Hubinger pela possibilidade de realizar a análise de FTIR na EMBRAPA Instrumentação de São Carlos. Agradeço também à Jéssica e à Elisa pela ajuda.

Ao Laboratório Multiusuário de Microscopia Confocal – LMMC, Fapesp 2004/08868-0, da USP de Ribeirão Preto, pela disponibilidade da utilização do microscópio confocal, e à técnica Elizabete Rosa Milani pelo auxílio na análise.

Ao técnico Alberto Camilo Alécio, do Instituto de Química da UNESP de Araraquara, pela análise de FTIR nas amostras do Capítulo 4.

Agradeço ao LMA-IQ da UNESP de Araraquara, pela disponibilidade da utilização do microscópio eletrônico de varredura, e ao técnico Diego Tita.

À Flávia Villas Boas pela ajuda na utilização do Difractômetro de Raio-X e no cálculo do Índice de cristalinidade.

À professora Dra. Ana Carolina Conti e Silva pela disponibilidade da utilização do texturômetro.

À empresa Legus Agroindustrial Ltda pela disponibilidade da seladora a vácuo e à engenheira Ana Beatriz pela ajuda na selagem.

À Danisco pela doação do alginato de sódio.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, à qual agradeço.

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo auxílio financeiro à pesquisa, por meio do projeto de pesquisa de que participo (Processo nº 2020/05254-4).

Minha enorme gratidão a todos que de alguma maneira colaboraram para a realização desse trabalho.

“O aprendizado é uma chuva de rejuvenescimento para o cérebro”

Ana Claudia Quintana Arantes (2021, p. 35)

RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi investigar misturas de proteína isolada de soja (SPI) e alginato de sódio (ALG) em diferentes pHs e concentrações do polissacarídeo, bem como propriedades dos filmes elaborados a partir desses biopolímeros e efeitos da adição de extrato de beldroega (*Portulaca oleracea* L.) (EB). Soluções e filmes à base de SPI (5% m/m de solução filmogênica) com adição de diferentes concentrações (0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1% m/m de solução filmogênica) de ALG foram elaborados em pH 6, 8 e 11. As soluções foram caracterizadas por propriedades reológicas, FTIR e microscopia confocal a laser, e os filmes comestíveis quanto a propriedades estruturais (FTIR e Raio-X), morfológicas (microscopia eletrônica de varredura), mecânicas (tensão, alongação na ruptura e módulo de Young), óticas (parâmetros de cor L^* , a^* e b^* , opacidade e transmitância) e de barreira (ao vapor de água e ao oxigênio), além de sua interação com a água (umidade, solubilidade e isoterma de sorção de água). Filmes de SPI (5%) e SPI (5%) - ALG (1%) foram avaliados sem e com adição de EB, nas concentrações de 2,5; 3,75 e 5% m/m de solução filmogênica, quanto às suas propriedades, exceto a de sorção de água, e foi determinada sua atividade antioxidante pelo método DPPH. Por fim, foram analisadas propriedades de barreira (ao vapor de água, oxigênio e à luz) do polietileno de alta densidade (PEAD) e este foi comparado aos filmes biodegradáveis à base de SPI, avaliando-se o desempenho desses filmes como embalagem tipo sachê para *chips* de manga. Alterações de qualidade das amostras envasadas a vácuo foram analisadas quanto aos parâmetros de cor, conteúdo de β -caroteno e atividade antioxidante (pelos métodos ABTS e DPPH). Como principais resultados nas soluções de SPI-ALG a concentração 0,75% ALG e pHs 6 e 8 foram as condições que proporcionaram maior força do gel. Em relação aos filmes, verificou-se que a adição do polissacarídeo aumentou a opacidade, solubilidade e melhorou as propriedades mecânicas dos filmes à base de SPI, com particularidades para cada pH. No pH 11 a adição de ALG reduziu significativamente a permeabilidade ao oxigênio dos filmes, atingindo uma redução de 132% com concentração de 1% ALG. A adição de EB nos filmes simples (SPI) e compostos (SPI-ALG) não causou alterações nas estruturas moleculares (FTIR), no entanto, aumentou a opacidade e a atividade antioxidante. Além disso, nos filmes SPI-ALG aumentou a resistência à tensão. Filme comercial de PEAD apresentou menor permeabilidade ao vapor da água e opacidade e maior permeabilidade ao oxigênio quando comparado aos filmes biodegradáveis estudados. Em relação ao estudo de armazenamento, no geral, filme composto (SPI-ALG) parece ter sido o que mais contribuiu para manutenção da qualidade dos *chips* de manga, apresentando menor taxa de alteração de cor entre os filmes biodegradáveis e menor

taxa de degradação de β -caroteno entre todos os filmes analisados. Apesar da necessidade de estudos mais aprofundados, os filmes à base de SPI-ALG demonstraram grande potencial como embalagem biodegradável de alimentos desidratados.

Palavras-chave: Filmes biodegradáveis. Proteína isolada de soja. Alginato de sódio. pH. *Portulaca oleracea* L.

ABSTRACT

The aim of the present study was to investigate mixtures of soy protein isolate (SPI) and sodium alginate (ALG) at different pHs and polysaccharide concentrations, as well as properties of films made from these biopolymers and effects of the addition of purslane extract (*Portulaca oleracea* L.) (EB). Solutions and films based on SPI (5% w/w filmogenic solution) with the addition of different concentrations (0; 0.25; 0.5; 0.75 and 1% w/w filmogenic solution) of ALG were prepared at pH of 6, 8 and 11. The solutions were characterized by rheological properties, FTIR and confocal laser microscopy, and the edible films regarding structural (FTIR and X-ray), morphological (scanning electron microscopy), mechanical (tensile strength, elongation at break and Young's modulus), optical properties (L^* , a^* and b^* color parameters, opacity and transmittance) and barrier parameters (to water vapor and oxygen), in addition to their interaction with water (moisture, solubility and water sorption isotherm). The properties of films, but water sorption, of SPI (5%) and SPI (5%) - ALG (1%) were evaluated with and without the addition of EB, at concentrations of 2.5; 3.75 and 5% w/w filmogenic solution and their antioxidant activity was determined by the DPPH method. Finally, barrier properties (to water vapour, oxygen and light) of high-density polyethylene (HDPE) were analyzed and was compared to SPI-based biodegradable films, evaluating the performance of these films applied as packaging (as sachet-type) for mango chips. Changes in the quality of the vacuum-packed samples were analyzed for color parameters, β -carotene content and antioxidant activity (by ABTS and DPPH methods). As main results in the SPI-ALG solutions, the concentration of 0.75% ALG and pHs of 6 and 8 were the conditions that provided greater gel strength. Regarding the films, it was found that the addition of polysaccharide increased the opacity, solubility and improved the mechanical properties of the SPI-based films, with particularities for each pH. At pH 11, the addition of ALG significantly reduced the oxygen permeability of the films, reaching a reduction of 132% at a concentration of 1% ALG. The addition of EB in simple (SPI) and composite (SPI-ALG) films did not cause changes in molecular structures (FTIR), however, it increased opacity and antioxidant activity. Furthermore, in the SPI-ALG films, the tensile strength increased. Commercial film (HDPE) showed lower water vapor permeability and opacity and higher oxygen permeability in comparison to the biodegradable films studied. Regarding the storage study, in general, composite film (SPI-ALG) seems to have contributed the most to maintaining the quality of mango chips, showing a lower rate of color change among the biodegradable films and a lower rate of β -carotene degradation among the

analyzed films. Despite the need for further studies, SPI-ALG-based films have shown great potential as biodegradable packaging for dried foods.

Keywords: Biodegradable films. Soy protein isolated. Sodium alginate. pH. *Portulaca oleracea* L.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 – Estrutura química do alginato de sódio.	29
Figura 1.2 – Possíveis interações entre dois componentes de um sistema de biopolímeros, ex., uma mistura de proteína com polissacarídeo.	32
Figura 1.3 – Plantas de <i>Portulaca oleracea</i> L. espontâneas.	39
Figura 2.1 – Potential zeta em função do pH, (a) solução de SPI e ALG e (b) solução SPI-ALG com diferentes concentrações de ALG.	59
Figura 2.2 – Região de viscoelasticidade linear para blendas de SPI (5%) com diferentes concentrações de ALG no pH 6 (a), pH 8 (b) e pH 11 (c) na frequência de $5 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ e temperatura ambiente (25°C).	60
Figura 2.3 – Variação de G' e G'' com a frequência angular para blendas de SPI (5%) com diferentes concentrações de ALG no pH 6 (a), pH 8 (b) e pH 11 (c) (Símbolos preenchidos para G' e símbolos vazios para G'').	63
Figura 2.4 – Espectros FTIR do pó de SPI (a) e do pó de ALG (b).	65
Figura 2.5 – Espectros de infravermelho das blendas de SPI (5%) com diferentes concentrações de ALG (0,25; 0,5; 0,75 e 1%) no pH 6 (a), pH 8 (b) e pH 11 (c).	67
Figura 2.6 – Imagens da microscopia confocal a laser das soluções de SPI (5%): (a) a (e) 0; 0,25; 0,5; 0,75; e 1% ALG, respectivamente; 1) pH 6; 2) pH 8; e 3) pH 11.	70
Figura 3.1 – Corpo de prova antes do rompimento durante análise das propriedades mecânicas TA.XT PLUS.	83
Figura 3.2 – Determinação de isotermas: cápsulas contendo amostras no interior de pote hermético (a) e cápsula durante pesagem (b).	85
Figura 3.3 - (a) cápsula de alumínio com sistema de rosca e vedação de borracha, (b) filme acondicionado na cápsula, (c) dessecadores armazenados em incubadora a 25°C .	87
Figura 3.4 – Espectro de FTIR da SPI em pó (a), ALG em pó (b) e glicerol (c).	91
Figura 3.5 – Espectro de FTIR dos filmes de SPI e SPI-ALG no pH 6 (a), pH 8 (b), e pH 11 (c).	93
Figura 3.6 – Superfície dos filmes SPI (5%) com acréscimo de: (a) a (e): 0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1% ALG, respectivamente, no pH 6 (1), pH 8 (2) e pH 11 (3). Aumento de $250\times$.	96
Figura 3.7 – Superfície dos filmes SPI (5%) com acréscimo de: (a) a (e): 0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1% ALG, respectivamente, no pH 6 (1), pH 8 (2) e pH 11 (3). Aumento de $10.000\times$.	97
Figura 3.8 – Seção transversal dos filmes SPI (5%) com acréscimo de: (a) a (e): 0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1% ALG, respectivamente, no pH 6 (1), pH 8 (2) e pH 11 (3). Aumento de $250\times$.	98

Figura 3.9 – Espectro de raio X da SPI em pó (a) e ALG em pó (b).	99
Figura 3.10 – Espectro de raio X dos filmes SPI (5%) com diferentes concentrações de ALG (0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1%) no pH 6 (a), 8 (b) e 11 (c).	100
Figura 3.11 – Transmitância dos filmes de SPI e SPI/ALG com diferentes concentrações de ALG, nos diferentes pHs, sendo (a) pH 6, (b) pH 8 e (c) pH 11.	110
Figura 3.12 – Isotermas de sorção dos filmes à base de SPI (5%) e ALG (0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1%) no pH 6 (a), pH 8 (b) e pH 11 (c).	115
Figura 4.1 – Etapas para obtenção da beldroega seca e triturada.	136
Figura 4.2 – Espectro de FTIR da SPI em pó, ALG em pó e EB liofilizada.	142
Figura 4.3 – Espectro de FTIR dos filmes elaborados com SPI e EB em diferentes concentrações, em % (a) e SPI-ALG com EB nas mesmas concentrações (b).	144
Figura 4.4 – Microestrutura dos filmes elaborados com SPI (5%) e EB em diferentes concentrações: (a-d) 0; 2,5; 3,75 e 5%, respectivamente; e SPI (5%) + ALG (1%) com EB nas mesmas concentrações (e-h) 0; 2,5; 3,75 e 5%, respectivamente; 1) transversal de 250×; 2) superfície de 250×; e 3) superfície de 10.000×.	146
Figura 4.5 – Espectro de raio X da SPI em pó (a) e ALG em pó (b).	147
Figura 4.6 – Espectro de raio X dos filmes elaborados com SPI e EB em diferentes concentrações (a) e SPI-ALG com EB nas mesmas concentrações (b).	148
Figura 4.7 – Fotos dos filmes elaborados com SPI (5%) sem (a) e com adição de ALG (1%) (b), acrescidos de EB em diferentes concentrações: (1) a (4): 0; 2,5; 3,75 e 5%, respectivamente.	153
Figura 4.8 – Transmitância dos filmes elaborados com SPI (5%) sem (a) e com adição de alginato de sódio (b), com diferentes concentrações de extrato de beldroega (EB).	154
Figura 5.1 – Processo de envase e embalagens finais de cada formulação, sendo (a) chips de manga antes do envase, (b) envase a vácuo, (c) armazenamento em BOD, (d) embalagens após envase: 1 – PEAD, 2 – SPI, 3 – SPI-EB, 4 – SPI-ALG, (5) – SPI-ALG-EB.	171
Figura 5.2 – Umidade (a) e atividade de água (b) dos chips de manga armazenados nas diferentes embalagens biodegradáveis e no PEAD.	179
Figura 5.3 – Modelo cinético de segunda ordem da alteração do parâmetro L* de cor dos chips de manga armazenados nas diferentes embalagens biodegradáveis e no PEAD.	181
Figura 5.4 – Modelo cinético de segunda ordem da alteração do parâmetro b* de cor dos chips de manga armazenados nas diferentes embalagens biodegradáveis e no PEAD.	182
Figura 5.5 – Modelo cinético de segunda ordem da alteração do parâmetro C* de cor dos chips de manga armazenados nas diferentes embalagens biodegradáveis e no PEAD.	183

Figura 5.6 – Modelo cinético de segunda ordem da alteração do parâmetro h (hue) da cor dos chips de manga armazenados nas diferentes embalagens biodegradáveis e no PEAD.	184
Figura 5.7 – Modelo cinético de ordem zero da diferença total de cor (DE*) dos chips de manga armazenados nas diferentes embalagens biodegradáveis e no PEAD.	185
Figura 5.8 – Modelo cinético de segunda ordem da alteração de β -caroteno dos chips de manga armazenados nas diferentes embalagens biodegradáveis e no PEAD.	186
Figura 5.9 – Atividade antioxidante pelo método ABTS (μM de trolox \cdot 100g $^{-1}$ de chips de manga) das amostras armazenadas nas diferentes embalagens biodegradáveis e no PEAD.	187
Figura 5.10 – Modelo cinético de segunda ordem da alteração da atividade antioxidante pelo método DPPH (μM de trolox \cdot 100g $^{-1}$ de chips de manga) das amostras armazenadas nas diferentes embalagens biodegradáveis e no PEAD.	189
Figura A.1 – Potencial zeta de soluções aquosas de SPI a diferentes forças iônicas (0, 20 e 50 mM) sem e com segundo aquecimento (70 °C por 20 min).	197
Figura A.2 – Potencial zeta de soluções aquosas de SPI (a), alginato (b) e misturas de SPI (5%) com diferentes concentrações de alginato (c a f: 0,25; 0,5; 0,75 e 1%) em diferentes pH's (2 a 11) e diferentes forças iônicas (0, 20 e 50 mM).	199
Figura B1 – Soluções de SPI (5%) e ALG (1%) pH 11 a diferentes concentrações de sal (0, 20 e 50 mM), (a) deformação versus G' a 5 rad \cdot s $^{-1}$; (b) G' e G'' versus frequência, na deformação 0,02.	201
Figura C1 – Filmes biodegradáveis elaborados a partir de SPI e filmes compostos de SPI com acréscimo de: (a) a (e): 0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1% ALG, no pH 11.	202
Figura D1 – Fotos das embalagens retiradas em cada dia de análise, com as formulações na seguinte ordem: PEAD, SPI, SPI-ALG, SPI-EB e SPI-ALG-EB	203

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Parâmetros do ajuste do modelo da Lei da Potência para G' e G'' nas soluções SPI (5%) com diferentes concentrações de ALG em diferentes pHs, força iônica de 20 mM, e temperatura ambiente (25°C).	64
Tabela 3.1 – Umidade relativa das soluções salinas saturadas a 25 °C.	85
Tabela 3.2 – Índices de cristalinidade relativa (ICR) dos filmes de SPI adicionados de diferentes concentrações de ALG e elaborados em diferentes pHs.	101
Tabela 3.3 – Espessura (mm), Tensão (MPa), deformação na ruptura (%) e módulo de Young (MPa) dos filmes SPI (5%), nos pHs (6, 8 e 11), e acrescidos de diferentes concentrações de alginato (0,25; 0,5; 0,75 e 1%).	105
Tabela 3.4 – Parâmetros de cor (L^* , a^* , b^*) e opacidade com diferentes concentrações de alginato e diferentes pHs.	108
Tabela 3.5 – Teor de água (g/100 g amostra) e solubilidade em água dos filmes de SPI (5%) com diferentes concentrações de alginato e diferentes pHs.	113
Tabela 3.6 – Parâmetro do modelo de GAB ajustado aos dados experimentais dos filmes a base de SPI e diferentes concentrações de ALG e pHs.	116
Tabela 3.7 – Permeabilidade ao vapor de água ($g/m \cdot s \cdot Pa$), densidade (g/m^3), coeficiente de solubilidade ($g/g \cdot Pa$) e coeficiente de difusão (m^2/s) dos filmes de SPI (5%) com diferentes concentrações de alginato e diferentes pHs.	120
Tabela 3.8 – Espessuras (mm) e coeficientes de permeabilidade ao oxigênio (PO_2) de filmes de SPI (5%) com diferentes concentrações de alginato, no pH 11.	122
Tabela 4.1 – Cristalinidade relativa das matérias-primas e dos filmes biodegradáveis.	149
Tabela 4.2 – Espessura e propriedades mecânicas (tensão, deformação na ruptura e módulo de Young) dos filmes sem e com adição de diferentes concentrações de extrato de beldroega.	151
Tabela 4.3 – Parâmetros de cor e opacidade dos filmes de SPI e SPI-ALG sem e com adição de diferentes concentrações de extrato de beldroega.	153
Tabela 4.4 – Umidade, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água dos filmes de SPI e SPI-ALG sem e com adição de extrato de beldroega.	156
Tabela 4.5 – Atividade antioxidante pelo método DPPH do extrato de beldroega e dos filmes de SPI e SPI-ALG sem e com adição de diferentes concentrações do extrato.	157
Tabela 5.1 – Espessuras (mm), permeabilidade ao vapor de água ($g/m \cdot s \cdot Pa$) e ao oxigênio (PO_2) e opacidade dos filmes de SPI (5%) e SPI (5%)-ALG (1%), ambos sem e com adição de EB (5%), e do filme de polietileno de alta densidade (PEAD).	177

Tabela E.1 – Atividade antioxidante pelos métodos ABTS*+ e DPPH de chips de manga com diferentes soluções extratoras.	204
Tabela F.1 – Parâmetros de cor (L^* , a^* , b^* , C^* , h e ΔE) dos chips de manga armazenados nas diferentes embalagens biodegradáveis e no PEAD durante estocagem à 25 °C.	205
Tabela F.2 – Conteúdo de β -caroteno ($\mu\text{g/g}$ amostra) dos chips de manga armazenados nas diferentes embalagens biodegradáveis e no PEAD durante estocagem à 25 °C.	207
Tabela F.3 – Atividade antioxidante (AA) pelos métodos ABTS e DPPH, em μM de Trolox/100g amostra, dos chips de manga armazenados nas diferentes embalagens biodegradáveis e no PEAD durante estocagem à 25 °C.	208

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	21
OBJETIVOS DA PESQUISA	23
Objetivo Geral	23
Objetivos Específicos	23
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
1.1 Filme comestível	25
1.2 Proteína isolada de soja	27
1.3 Alginato de sódio	29
1.4 Interações entre proteínas e polissacarídeos	31
1.4.1 Proporção proteína/ polissacarídeo	32
1.4.2 pH	34
1.4.3 Força iônica	35
1.4.4 Temperatura	35
1.5 Filmes comestíveis com adição de extrato antioxidante	36
1.6 <i>Portulaca oleracea</i> L. (BELDROEGA)	38
REFERÊNCIAS	40
2 EFEITO DO PH E DA CONCENTRAÇÃO DE POLISSACARÍDEO EM MISTURAS DE PROTEÍNA ISOLADA DE SOJA E ALGINATO DE SÓDIO	51
RESUMO	51
2.1 Introdução	51
2.2 Materiais e Métodos	53
2.2.1 Materiais	53
2.2.2 Preparação das soluções	54
2.2.2.1 <i>Solução estoque</i>	54
2.2.2.2 <i>Soluções SPI-ALG</i>	54
2.2.3 Análises em solução	55
2.2.3.1 <i>Potencial Zeta</i>	55
2.2.3.2 <i>Propriedades reológicas</i>	55
2.2.3.3 <i>FTIR-ATR</i>	56
2.2.3.4 <i>Microscopia confocal de varredura a laser</i>	56
2.2.4 Análises estatísticas	56
2.3 Resultados e Discussão	57
2.3.1 Potencial zeta	57
2.3.2 Análises reológicas	59
2.3.2.1 <i>Varredura de deformação</i>	59

2.3.2.2 <i>Varredura de Frequência</i>	61
2.3.3 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	65
2.3.4 Microscopia confocal	68
2.4 Conclusões	71
REFERÊNCIAS	71
3 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ALGINATO DE SÓDIO E DO PH EM FILMES À BASE DE PROTEÍNA ISOLADA DE SOJA	77
RESUMO	77
3.1 Introdução	77
3.2 Material e Métodos	80
3.2.1 Materiais	80
3.2.2 Elaboração dos filmes comestíveis	80
3.2.3 Caracterização dos filmes de SPI e SPI-ALG	81
3.2.3.1 <i>Espessura</i>	81
3.2.3.2 <i>Análise por Infravermelho de Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR)</i>	81
3.2.3.3 <i>Análises morfológicas</i>	81
3.2.3.4 <i>Difração de Raios-X e cristalinidade relativa</i>	82
3.2.3.5 <i>Propriedades mecânicas</i>	82
3.2.3.6 <i>Propriedades óticas</i>	83
3.2.3.7 <i>Teor de água</i>	83
3.2.3.8 <i>Solubilidade em água</i>	84
3.2.3.9 <i>Isotermas</i>	84
3.2.3.10 <i>Permeabilidade ao vapor de água</i>	86
3.2.3.11 <i>Densidade dos filmes</i>	87
3.2.3.12 <i>Trasferência de massa em filmes</i>	87
3.2.3.13 <i>Permeabilidade ao oxigênio</i>	89
3.2.4 Análise estatística	89
3.3 Resultados e Discussão	90
3.3.1 FTIR	90
3.3.2 Análises morfológicas	94
3.3.3 Raio-X e cristalinidade relativa	99
3.3.4 Propriedades mecânicas	101
3.3.5 Propriedades óticas	106
3.3.6 Teor de água e solubilidade em água	110
3.3.7 Isotermas de sorção	113
3.3.8 Permeabilidade ao vapor de água	116
3.3.9 Densidade, coeficiente de solubilidade (β) e coeficiente de difusão (D^w)	118

3.3.10 Permeabilidade ao oxigênio	121
3.4 Conclusões	123
REFERÊNCIAS	124
4 EFEITO DA ADIÇÃO DE ALGINATO E DE EXTRATO DE BELDROEGA (PORTULACA OLERACEA L.) EM FILMES À BASE DE PROTEÍNA ISOLADA DE SOJA	132
RESUMO	132
4.1 Introdução	133
4.2 Materiais e Métodos	135
4.2.1 Materiais	135
4.2.2 Extrato de beldroega	135
4.2.3 Elaboração dos filmes	136
4.2.4 Caracterização dos filmes	137
4.2.4.1 Espessura	137
4.2.4.2 Análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	138
4.2.4.3 Difração de Raios X (DRX)	138
4.2.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	138
4.2.4.5 Propriedades mecânicas	138
4.2.4.6 Propriedades óticas	139
4.2.4.7 Teor de água	139
4.2.4.8 Solubilidade em água	139
4.2.4.9 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)	139
4.2.4.10 Determinação da capacidade antioxidante dos filmes	140
4.2.4.10.1 Extração dos compostos bioativos	140
4.2.4.10.2 Determinação da atividade antioxidante (AA)	141
4.3 Resultados e Discussão	141
4.3.1 FTIR	141
4.3.2 Microestrutura	144
4.3.3 Difração de Raios X (DRX) e cristalinidade relativa	147
4.3.4 Propriedades mecânicas	149
4.3.5 Aparência visual e propriedades óticas	151
4.3.6 Teor de água, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água	155
4.3.7 Atividade antioxidante	156
4.4 Conclusões	157
REFERÊNCIAS	158
5 FILMES BIODEGRADÁVEIS E ATIVOS APLICADOS COMO EMBALAGENS DE CHIPS DE MANGA (MANGIFERA INDICA L.)	165

RESUMO	165
5.1 Introdução	166
5.2 Materiais e Métodos	168
5.2.1 Materiais	168
5.2.2 Elaboração dos filmes	169
5.2.3 Propriedades dos filmes	169
5.2.3.1 <i>Espessura</i>	169
5.2.3.2 <i>Permeabilidade ao vapor de água</i>	169
5.2.3.3 <i>Permeabilidade ao oxigênio</i>	170
5.2.3.4 <i>Opacidade</i>	170
5.2.4 Preparo das embalagens e armazenamento	170
5.2.5 Análises da manga durante armazenamento	172
5.2.5.1 <i>Umidade</i>	172
5.2.5.2 <i>Atividade de água</i>	172
5.2.5.3 <i>Cor</i>	172
5.2.5.4 <i>Carotenoides totais</i>	173
5.2.5.5 <i>Atividade antioxidante</i>	173
5.2.5.5.1 <i>Extração dos compostos bioativos da manga</i>	173
5.2.5.5.2 <i>Determinação da Atividade antioxidante (AA) pelo método ABTS</i>	174
5.2.5.5.3 <i>Determinação da Atividade antioxidante (AA) pelo método DPPH</i>	174
5.2.6 Cinética de reação	174
5.2.7 Análises estatísticas	175
5.3 Resultados e Discussão	175
5.3.1 Propriedades de barreira dos filmes	175
5.3.2 Umidade e atividade de água da manga	177
5.3.3 Cor da manga	179
5.3.4 Conteúdo de β -caroteno das mangas	185
5.3.5 Atividade antioxidante da manga	187
5.4 Conclusões	189
REFERÊNCIAS	190
CONCLUSÕES GERAIS	195
PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	196
APÊNDICE A: INFLUÊNCIA DO PH, FORÇA IÔNICA E SEGUNDO AQUECIMENTO NA CARGA LÍQUIDA DAS SOLUÇÕES DE SPI, ALG E MISTURAS SOBRE O POTENCIAL ZETA.	197
APÊNDICE B: EFEITO DA FORÇA IÔNICA SOBRE OS ENSAIOS OSCILATÓRIOS DE SOLUÇÕES DE SPI (5%) COM ADIÇÃO DE ALGINATO (1%).	200

APÊNDICE C: IMAGENS DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS DE SPI E SPI-ALG	202
APÊNDICE D. EMBALAGENS DAS DIFERENTES FORMULAÇÕES RETIRADAS EM CADA DIA DE ANÁLISE	203
APÊNDICE E. SOLUÇÃO EXTRATORA MAIS EFICAZ PARA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE <i>CHIPS</i> DE MANGA	204
APÊNDICE F. PARÂMETROS DE COR (L*, A*, B*, C*, H E ΔE) (TABELA F1), CONTEÚDO DE B-CAROTENO (MG/G AMOSTRA SECA) (TABELA F2) E ATIVIDADE ANTIOXIDANTES PELOS MÉTODOS ABTS E DPPH (TABELA F3) NOS <i>CHIPS</i> DE MANGA DURANTE OS 100 DIAS DE ARMAZENAMENTO.	205

INTRODUÇÃO GERAL

Os biopolímeros são de grande interesse nas indústrias alimentícias e farmacêuticas, uma vez que são utilizados para diversas finalidades, como elaboração de géis, microcápsulas, espumas, emulsões, coberturas e filmes biodegradáveis, dentre tantas outras. No entanto, um único polímero muitas vezes não fornece todas as características desejadas, fazendo-se necessário a combinação de dois ou mais deles.

Vale mencionar que muitos fatores que alteram as características de misturas de biopolímeros, como composição, proporção de cada componente e pH da solução. O pH é de extrema importância na formação e estabilização de misturas de biopolímeros, uma vez que as propriedades eletrostáticas são altamente dependentes do pH, e deve ser avaliado.

A elaboração de filmes biodegradáveis visa reduzir o uso de embalagens à base de petróleo presentes no mundo todo, que provocam graves consequências ao meio ambiente. Devido à grande quantidade de resíduo gerado e ineficiente processo de reciclagem, é crescente o interesse por materiais biodegradáveis à base de biopolímeros.

Filmes biodegradáveis podem ser formados por proteínas, polissacarídeos ou lipídeos, além da combinação destes. Estudos sobre o desenvolvimento e caracterização de filmes a partir de mistura de proteínas e polissacarídeos têm sido conduzidos, e tem-se observado melhora nas propriedades de filmes compostos em relação a filmes simples, como na resistência mecânica e nas propriedades de barreira.

A proteína de soja representa uma das principais alternativas como fonte de proteína de origem vegetal. Ela tem se destacado na elaboração de filmes por ser biodegradável, abundante, apresentar baixo preço e possibilitar reações de *crosslinking*, uma vez que possui muitos grupos laterais reativos. A SPI é produzida a partir da farinha desengordurada de soja e apresenta mais de 90% de proteínas, sendo as principais a β -conglucina (7S) e a glicina (11S).

O alginato de sódio é um polissacarídeo linear e aniônico extraído de algas marrons, e tem sido muito utilizado nas indústrias farmacêuticas e alimentícias devido a sua ausência de toxicidade, baixo custo, por ser biodegradável e apresentar boa biocompatibilidade.

Além da combinação proteína e polissacarídeo, um filme comestível pode conter compostos antioxidantes, enriquecendo e protegendo os alimentos que por ele forem embalados. Uma alternativa é o extrato de plantas, como a beldroega (*Portulaca oleracea* L.), uma erva daninha comestível rica em compostos bioativos, que podem conferir propriedades antioxidantes. Filmes biodegradáveis ativos têm sido aplicados como embalagens para diversos

produtos alimentícios, principalmente para alimentos com alta taxa de oxidação, e bons resultados têm sido observados.

Nesse contexto, a presente pesquisa teve como objetivo principal investigar interações entre SPI (5%) e ALG em diferentes concentrações (0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1%) e diferentes pHs. Além disso, visou a elaboração e caracterização de filmes à base desses biopolímeros e a avaliação do acréscimo de diferentes concentrações de extrato de beldroega a uma formulação de filme de SPI e uma de SPI-ALG. Por fim, quatro diferentes formulações de filmes foram aplicadas como embalagem tipo sachê para *chips* de manga.

A tese está dividida em cinco capítulos:

O Capítulo 1 se refere à revisão bibliográfica geral, abordando temas investigados nesta pesquisa.

O Capítulo 2 apresenta o estudo de soluções de SPI e misturas de SPI-ALG em diferentes concentrações de ALG (0,25; 0,5; 0,75 e 1%) e em diferentes pHs. Estas foram avaliadas quanto ao potencial zeta, propriedades reológicas, espectroscopia de infravermelho (FTIR) e microscopia confocal.

O Capítulo 3 aborda a elaboração e a caracterização de filmes à base de SPI. Realizou-se uma ampla caracterização de filmes formados apenas de SPI e de filmes compostos de SPI e ALG nos pHs 6, 8 e 11, com base em propriedades estruturais (FTIR e Raio X), microscopia eletrônica de varredura (MEV), propriedades mecânicas e óticas, umidade, solubilidade, isoterma de sorção e permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio.

O Capítulo 4 avalia a adição de diferentes concentrações de extrato de beldroega (*Portulaca oleracea* L.) (2,5; 3,75 e 5%) em filmes simples de SPI (5%) e compostos de SPI (5%) – ALG (1%) no pH 11. As propriedades dos filmes foram avaliadas por análises de espectroscopia de infravermelho (FTIR), Raio X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), propriedades mecânicas e óticas, permeabilidade ao vapor de água, umidade, solubilidade e atividade antioxidante pelo método 2,2-difenil-1-picril-hidrazil (DPPH).

O Capítulo 5 compara propriedades dos filmes biodegradáveis (permeabilidade ao vapor da água e ao oxigênio e opacidade) com as do plástico convencional de polietileno de alta densidade (PEAD), e estuda o desempenho desses filmes na forma de embalagem tipo sachê para *chips* de manga. Alterações de qualidade de *chips* de manga envasados a vácuo foram

determinadas com base em parâmetros de cor, conteúdo de β -caroteno e atividade antioxidante (realizada pelos métodos ABTS e DPPH).

OBJETIVOS DA PESQUISA

Objetivo Geral

Avaliar as propriedades químicas, físicas e mecânicas da mistura de proteína isolada de soja com alginato de sódio e de filmes à base desses biopolímeros, bem como efeitos de extrato de beldroega nos filmes e aplicação de diferentes formulações como embalagem para *chips* de manga.

Objetivos Específicos

- Investigar propriedades de soluções de SPI (5%) e misturas SPI-ALG em diferentes concentrações de ALG (0,25; 0,5; 0,75 e 1%).
- Avaliar filmes simples à base de SPI (5%) e compostos à base de SPI (5%) e ALG (0,25; 0,5; 0,75 e 1%) em diferentes pHs (6, 8 e 11).
- Analisar a influência de diferentes concentrações de extrato de beldroega (2,5; 3,75 e 5%) em filme simples de SPI (5%) e filme composto SPI (5%) - ALG (1%), em pH 11.
- Avaliar permeabilidade ao oxigênio de embalagens biodegradáveis ativas (com extrato de beldroega) e compará-las à dos filmes sem extrato e do plástico convencional de polietileno de alta densidade (PEAD).
- Avaliar o desempenho de filmes biodegradáveis como embalagens tipo sachê para *chips* de manga, analisando a qualidade física e química das amostras ao longo do tempo de armazenamento em diferentes embalagens biodegradáveis e em embalagem de PEAD.

REFERÊNCIAS

- AMADO, L. R.; SILVA, K. S.; MAURO, M. A. Drying of mangoes (*Mangifera indica* L. cv. Palmer) at changeable temperature conditions – Effects on energy consumption and quality of the dehydrated fruit. **Journal of Food Process Engineering**, v. 44, n. 2, p. 1-13, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1111/jfpe.13615>.
- A.O.A.C. In Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists; W. Horwitz, Ed.; A.O.A.C: Arlington, **1995**; Chapter 33.
- ASTM INTERNATIONAL. ASTM E96-95: **Standard test methods of water vapor transmission of materials**. In: Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1995.
- ASTM INTERNATIONAL. ASTM F 1927-14: **Standard test method for determination of oxygen gas transmission rate, permeability and permeance at controlled relative humidity through barrier materials using a coulometric detector**. Philadelphia, 2014.
- BAGHERI, F.; RADI, M.; AMIRI, S. Drying conditions highly influence the characteristics of glycerol-plasticized alginate films. **Food Hydrocolloids**, v. 90, p. 162–171, 2019.
- BANDYOPADHYAY, S.; SAHA, N.; BRODNJAK, U. V.; SÁHA, P. Bacterial cellulose and guar gum based modified PVP-CMC hydrogel films: Characterized for packaging fresh berries. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 22, p. 100402, 2019.
- BARBOSA-PEREIRA, L.; CRUZ, J. M.; SENDÓN, R.; QUIRÓS, A. R. B.; ARES, A.; CASTRO-LÓPEZ, M.; ABAD, M. J.; MAROTO, J.; PASEIRO-LOSADA, P. Development of antioxidant active films containing tocopherols to extend the shelf life of fish. **Food Control**, v. 31, p. 236-243, 2013.

- BERMÚDEZ-ORIA, A.; RODRÍGUEZ-GUTIÉRREZ, G.; RUBIO-SENENT, F.; FERNÁNDEZ-PRIOR, A.; FERNÁNDEZ-BOLAÑOS, J. Effect of edible pectin-fish gelatin films containing the olive antioxidants hydroxytyrosol and 3,4-dihydroxyphenylglycol on beef meat during refrigerated storage. **Meat Science**, v. 148, p. 213–218, 2019.
- BRANDELERO, R., P. H.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. The effect of surfactant Tween 80 on the hydrophilicity, water vapor permeation, and the mechanical properties of cassava starch and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) blend films. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 1102–1109, 2010.
- BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity. **LWT - Food Science and Technology**, v. 28, p. 25-30, 1995.
- CAI, L.; WANG, Y.; CAO, A. The physiochemical and preservation properties of fish sarcoplasmic protein/chitosan composite films containing ginger essential oil emulsions. **Journal of Food Process Engineering**, v. 43, n. 10, p. e13495, 2020.
- CAZÓN, P.; VELAZQUEZ, G.; RAMÍREZ, J. A.; VÁZQUEZ, M. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 68, p. 136-148, 2017.
- CIANNAMEA, E. M.; STEFANI, P. M.; RUSECKAITE, R. A. Physical and mechanical properties of compression molded and solution casting soybean protein concentrate based films. **Food Hydrocolloids**, v. 38, 193-204, 2014.
- CIANNAMEA, E. M.; STEFANI, P. M.; RUSECKAITE, R. A. Properties and antioxidante activity of soy protein concentrate films incorporated with red grape extract processed by casting and compression molding. **LWT - Food Science and Technology**, v. 74, p. 353-362, 2016.
- DEBEAUFORT, F.; QUEZADA-GALLO, J.; VOILLEY, A. Edible Films and Coatings: Tomorrow's Packagings: A Review. **Critical Reviews in Food Science**, v. 38, n. 4, p. 299–313, 1998.
- GÓMEZ-ESTACA, J.; LÓPEZ-DE-DICASTILLO, C.; HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P.; CATALÁ, R.; GAVARA, R. Advances in antioxidant active food packaging. **Trends in Food Science & Technology**, v. 35, p. 42-51, 2014.
- GONTARD, N.; THIBAUT, R.; CUQ, B.; GUILBERT, S. Influence of Relative Humidity and Film Composition on Oxygen and Carbon Dioxide Permeabilities of Edible Films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 44, n. 4, p. 1064-1069, 1996.
- HAN, J.; RUIZ-GARCIA, L.; QIAN, J., YANG, X. Food Packaging: A Comprehensive Review and Future Trends. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 17, 2018.
- HAN, Y.; YU, M.; WANG, L. Preparation and characterization of antioxidante soy protein isolate films incorporating licorice residue extract. **Food Hydrocolloids**, v. 75, p. 13-21, 2018.
- KAEWKLIN, P.; SIRIPATRAWAN, U.; SUWANAGUL, A.; LEE, Y. S. Active packaging from chitosan-titanium dioxide nanocomposite film for prolonging storage life of tomato fruit. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 112, p. 523–529, 2018.

KANIKIREDDY, V.; VARAPRASAD, K.; RANI, M. S.; VENKATASWAMY, P.; REDDY, B. J. M.; VITHAL, M. Biosynthesis of CMC-Guar gum-Ag⁰ nanocomposites for inactivation of food pathogenic microbes and its effect on the shelf life of strawberries. **Carbohydrate Polymers**, v. 236, p. 116053, 2020.

KOSHY, R. R.; MARY, S. K.; THOMAS, S.; POTHAN, L. A. Environment friendly green composites based on soy protein isolate – A review. **Food Hydrocolloids**, 50, 174 – 192, 2015.

KUMAR, A.; SREEDHARAN, S.; KASHYAP, A. K.; SINGH, P.; RAMCHIARY, N. A review on bioactive phytochemicals and ethnopharmacological potential of purslane (*Portulaca oleracea* L.). **Heliyon**, v. 8, e08669, 2022.

LABUZA, T. P. The properties of water in relationship to water binding in foods: A review. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 1, p. 167–190, 1977.

LI, Y.; LAI, C.; SU, M.; CHENG, J.; CHANG, Y. Antiviral activity of *Portulaca oleracea* L. against influenza A viroses. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 241, p. 112013, 2019.

LIU, Y.; ZHAO, L.; XIE, Y.; CHEN, Z.; YANG, S.; YIN, B.; LI, G.; GUO, H.; LIN, S.; WU, J. Antiviral activity of *portulaca oleracea* L. extracts against porcine epidemic diarrhea virus by partial suppression on myd88/NF- κ b activation in vitro. **Microbial Pathogenesis**, v. 154, p. 104832, 2021.

LÓPEZ-DE-DICASTILLO, C.; GÓMEZ-ESTACA, J.; CATALÁ, R.; GAVARA, R.; HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P. Active antioxidant packaging films: Development and effect on lipid stability of brined sardines. **Food Chemistry**, v. 131, p. 1376–1384, 2012.

LU, J.; LI, T.; MA, L.; LI, S.; JIANG, W.; QIN, W.; LI, S.; LI, Q.; ZHANG, Z.; WU, H. Optimization of heat-sealing properties for antimicrobial soybean protein isolate film incorporating diatomite/thymol complex and its application on blueberry packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 29, p. 100690, 2021.

MARYAM ADILAH, Z. A.; JAMILAH, B.; NUR HANANI, Z. A. Functional and antioxidant properties of protein-based films incorporated with mango kernel extract for active packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 74, p. 207-218, 2018.

MA, Y.; BAO, Y.; ZHANG, W.; YING, X.; STIEN, D. Four lignans from *Portulaca oleracea* L. and its antioxidant activities. **Natural Product Research**, v. 34, n. 16, p. 2276-2282, 2020.

MIAO, L.; TAO, H.; PENG, Y.; WANG, S.; ZHONG, Z.; EL-SEEDI, H.; DRAGAN, S.; ZENGIN, G.; CHEANG, W. S.; WANG, Y.; XIAO, J. The anti-inflammatory potential of *Portulaca oleracea* L. (purslane) extract by partial suppression on NF- κ B and MAPK activation. **Food Chemistry**, v. 290, p. 239–245, 2019.

MIGLIORANZA, B. M. G.; SPINELLI, F. R.; STOFFEL, F.; PIEMOLINI-BARRETO, L. T. Biodegradable film for raisins packaging application: Evaluation of physico-chemical characteristics and antioxidant potential. **Food Chemistry**, v. 365, p. 130538, 2021.

- MÜLLER, L.; FRÖHLICH, K.; BÖHM, V. Comparative antioxidant activities of carotenoids measured by ferric reducing antioxidant power (FRAP), ABTS bleaching assay (α TEAC), DPPH assay and peroxy radical scavenging assay. **Food Chemistry**, v. 129, p. 139–148, 2011.
- NILSUWAN, K.; BENJAKUL, S.; PRODPRAN, T.; DE LA CABA, K. Fish gelatin monolayer and bilayer films incorporated with epigallocatechin gallate: Properties and their use as pouches for storage of chicken skin oil. **Food Hydrocolloids**, v. 89, p. 783–791, 2019.
- PALAFIX-CARLOS, H.; YAHIA, E. M.; GONZÁLEZ-AGUILAR, G. A. Identification and quantification of major phenolic compounds from mango (*Mangifera indica*, cv. Ataulfo) fruit by HPLC–DAD–MS/MS–ESI and their individual contribution to the antioxidant activity during ripening. **Food Chemistry**, v. 135, p. 105–111, 2012.
- PALAFIX-CARLOS, H.; YAHIA, E. M.; ISLAS-OSUNA, M. A.; GUTIERREZ-MARTINEZ, P.; ROBLES-SÁNCHEZ, M.; GONZÁLEZ-AGUILAR, G. A. Effect of ripeness stage of mango fruit (*Mangifera indica* L., cv. Ataulfo) on physiological parameters and antioxidant activity. **Scientia Horticulturae**, v. 135, p. 7–13, 2012.
- PARREIDT, T. S., MÜLLER, K., SCHMID, M. Alginate-based edible films and coatings for food packaging applications. **Foods**, v. 7, p. 170, 2018.
- RANGARAJ, V. M.; RAMBABU, K.; BANAT, F.; MITTAL, V. Natural antioxidants-based edible active food packaging: An overview of current advancements. **Food Bioscience**, v. 43, p. 101251, 2021.
- RANI, P.; YU, X.; LIU, H.; LI, K.; HE, Y.; TIAN, H.; KUMAR, R. Material, antibacterial and anticancer properties of natural polyphenols incorporated soy protein isolate: A review. **European Polymer Journal**, v. 152, p. 110494, 2021.
- RATTAYA, S.; BENJAKUL, S.; PRODPRAN, T. Properties of fish skin gelatin film incorporated with seaweed extract. **Journal of Food Engineering**, v. 95, p. 151–157, 2009.
- RHIM, J-W. Physical and mechanical properties of water resistant sodium alginate films. **Swiss Society of Food Science and Technology**, v.37, p. 323–330, 2004.
- RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; KIMURA, M.; AMAYA-FARFAN, J. **Fontes Brasileiras de Carotenóides: Tabela Brasileira de Composição de Carotenóides em Alimentos**. Brasília: Ministério do Meio Ambiente/Secretaria de Biodiversidade e Florestas. 100p, 2008.
- RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; KIMURA, M. Screening method for sweetpotato and cassava. In: *HarvestPlus Handbook for Carotenoid Analysis*, International Food Policy Research Institute (IFPRI), Washington, D. C., 58 p., 2004.
- RUFINO, M. S. M.; ALVES, R. E.; BRITO, E. S.; MORAIS, S. M.; SAMPAIO, C. G.; PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F. D. Metodologia Científica: Determinação da Atividade Antioxidante Total em Frutas pela Captura do Radical Livre *ABTS*⁺. **Comunicado Técnico 128**. Embrapa Frutos Tropicais, Fortaleza Ceará, Julho, 2007b.

SAHRAEE, S.; MILANI, J. M.; REGENSTEIN, J. M.; KAFIL, H. S. Protection of foods against oxidative deterioration using edible films and coatings: A review. **Food Bioscience**, v. 32, p. 100451, 2019.

SALGADO, N.; GIRALDO, G. I.; ORREGO, C. E. Influence of the extrusion operating conditions on the antioxidant, hardness and color properties of extruded mango. **LWT - Food Science and Technology**, v. 86, p. 209-218, 2017.

SHELDON, R. A.; NORTON, M. Green chemistry and the plastic pollution challenge: towards a circular economy. **Green Chemistry**, v. 22, p. 6310-6322, 2020.

SILVA, I. D. L.; MORAES FILHO, L. E. P. T. M.; CAETANO, V. F.; ANDRADE, M. F.; HALLWASS, F.; BRITO, A. M. S. S.; VINHAS, G. M. Development of antioxidante active PVA films with plant extract of *Caesalpinia ferrea Martius*. **LWT - Food Science and Technology**, v. 144, p. 111215, 2021.

SILVA, K. S.; MAURO, M. A.; GONÇALVES, M. P.; ROCHA, C. M. R. Synergistic interactions of locust bean gum with whey proteins: Effect on physicochemical and microstructural properties of whey protein-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 54, p. 179-188, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.09.028>.

SONI, R.; HSU, Y.; ASOH, T.; UYAMA, H. Synergistic effect of hemiacetal crosslinking and crystallinity on wet strength of cellulose nanofiber-reinforced starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 120, p. 106956, 2021.

SOUZA, K. C.; CORREA, L. G.; SILVA, T. B. V. MOREIRA, T. F. M.; OLIVEIRA, A.; SAKANAKA, L. S.; DIAS, M. I.; BARROS, L.; FERREIRA, I. C. F. R.; VALDERRAMA, P.; LEIMANN, F. V.; SHIRAI, M. A. Soy Protein Isolate Films Incorporated with Pinhão (*Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze) Extract for Potential Use as Edible Oil Active Packaging. **Food and Bioprocess Technology**, v. 13, p. 998-1008, 2020.

UDDIN, M. K.; JURAIMI, A. S.; HOSSAIN, M. S.; NAHAR, M. A. U.; ALI, M. E.; RAHMAN, M. M. Purslane Weed (*Portulaca oleracea*): A Prospective Plant Source of Nutrition, Omega-3 Fatty Acid, and Antioxidant Attributes. **The Scientific World Journal**, p. 1-6, 2014.

VIDAL, O. L.; SANTOS, C. B.; BATISTA, A. P.; ANDRIGO, F. F.; BARÉA, B.; LECOMTE, J.; FIGUEROA-ESPINOZA, M. C.; GONTARD, N.; VILLENEUVE, P.; GUILLARD, V.; REZENDE, C. M.; BOURLIEU-LACANAL, C.; FERREIRA, M. S. L. Active packaging films containing antioxidant extracts from green coffee oil by-products to prevent lipid oxidation. **Journal of Food Engineering**, v. 312, p. 110744, 2022.

WIHODO, M.; MORARU, C. I. Physical and chemical methods used to enhance the structure and mechanical properties of protein films: A review. **Journal of Food Engineering**, v. 114, p. 292-302, 2013.

YAN, Y.; DUAN, S.; ZHANG, H.; LIU, Y.; LI, C.; HU, B.; LIU, A.; WU, D.; HE, J.; WU, W. Preparation and characterization of Konjac glucomannan and pullulan composite films for strawberry preservation. **Carbohydrate Polymers**, v. 243, p. 116446, 2020

CONCLUSÕES GERAIS

O presente estudo evidenciou a importância das condições de pH e da composição das soluções filmogênicas sobre as propriedades de filmes e demonstrou as vantagens das composições de proteína e polissacarídeo sobre os filmes somente de proteína.

As interações e propriedades das misturas SPI-ALG, verificadas pelo potencial zeta, ensaios reológicos, FTIR e microscopia confocal indicaram alterações na estrutura do gel com a variação do pH e das concentrações de polissacarídeo. Misturas com 0,75% ALG nos pHs 6 e 8 foram as que apresentaram maior força do gel. Apesar disso, os filmes biodegradáveis com maior resistência mecânica foram obtidos no pH 11. Tal fato pode estar relacionado a modificações conformacionais que teriam ocorrido durante a secagem das soluções filmogênicas ou ainda à presença de glicerol nos filmes.

A respeito dos filmes, conclui-se que adição crescente de ALG nos filmes de SPI aumentou a opacidade, solubilidade e melhorou as propriedades mecânicas, com particularidades específicas para cada pH. No pH 11 a adição de ALG reduziu significativamente a permeabilidade ao oxigênio dos filmes, atingindo uma redução de 132% com a concentração de 1% ALG.

A adição de extrato de beldroega nos filmes simples (SPI) e compostos (SPI-ALG) não alterou a estrutura dos filmes, analisada pelo FTIR, mas reduziu a cristalinidade relativa e aumentou a opacidade e a atividade antioxidante. Além disso, nos filmes compostos, aumentou a tensão.

Filme comercial de PEAD apresentou menor permeabilidade ao vapor da água em relação aos filmes biodegradáveis, porém menor opacidade e maior permeabilidade ao oxigênio. A permeabilidade ao oxigênio dos filmes com EB não foi alterada em comparação aos filmes sem extrato.

Em relação ao estudo de armazenamento, as embalagens de filmes biodegradáveis demonstraram bom desempenho na preservação de *chips* de manga, sobretudo a combinação de SPI-ALG, que apresentou a menor taxa de degradação de β -caroteno. Apesar da necessidade de estudos mais aprofundados e avaliação da segurança microbiológica do alimento, os biofilmes à base SPI-ALG demonstraram grande potencial como embalagem biodegradável de alimentos desidratados.

Um amplo conjunto de dados obtidos neste estudo demonstra as vantagens e limitações das diferentes composições e pHs utilizados na elaboração dos filmes, que servirão para nortear futuras investigações.